

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Abstract of Japanese Patent KOKAI (Laid-Open)

Patent KOKAI (Laid-Open) No.2001-11168

Kokai(Laid-Open) Date: January 16, 2001

Request for Examination:None

Patent Application No.11-188690

Application Date: July 2, 1999

Inventor(s): Takayasu Fujimori et al

Applicant: Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.

Title of Invention: Polycarbonate resin

(Names of individuals and corporations have been translated phonetically)

【SUMMARY】

【Subject】 To provide a polycarbonate resin with a lower photoelastic constant than a polycarbonate resin from bisphenol A and good balance of refractive index, Abbe's number and heat resistance.

【Means for solving】 A polycarbonate resin derived from pentacyclopentadecanedimethanol, tricyclo(5.2.1.0^{2,6}) decane dimethanol and carbonic acid diester.

(Col.4, lines 40 to 44)

【0014】

In the process for producing the polycarbonate resin of the present invention, basic compounds are used as a catalyst. Such basic compounds include alkaline metal compounds, alkaline earth metal compounds, nitrogen- and phosphorus-containing compounds.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-11168
(P2001-11168A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 G 64/30		C 0 8 G 64/30	2 H 0 5 0
64/02		64/02	4 J 0 2 9
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	5 D 0 2 9
6/00	3 9 1	6/00	3 9 1
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 G
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-188690

(22) 出願日 平成11年7月2日 (1999.7.2)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 藤森 崇泰

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中村 健一

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂

(57) 【要約】

【課題】 ビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂と比較して低い光弾性係数を有し、かつ、屈折率とアッベ数と耐熱性のバランスに優れたポリカーボネート樹脂を提供する。

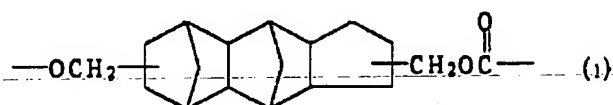
【解決手段】 ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ (5, 2, 1, 02,6)デカンジメタノールと炭酸ジエステルから誘導されたポリカーボネート樹脂。

【特許請求の範囲】

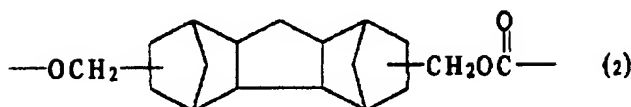
【請求項1】 構造式(1)、構造式(2)及び構造式(3)で示される構成単位よりなるポリカーボネート樹脂*

*脂。

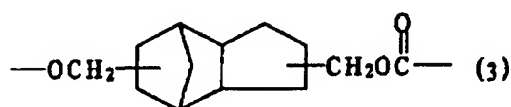
【化1】



【化2】



【化3】



【請求項2】 ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールと炭酸ジエステルを、塩基性化合物の存在下に、溶融重縮合させることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項3】 ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールの合計1モルに対して、10⁻⁹~10⁻³モルの塩基性化合物触媒を用いる請求項2に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項4】 光学材料に用いることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、耐熱性、低い光弾性係数、屈折率およびアップペ数の良好なバランスを有するポリカーボネート樹脂ならびにその製造方法に属する。このポリカーボネート樹脂は、光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバーなどのプラスチック光学製品の材料に好適に利用できるものである。

【0002】

【従来の技術】2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA)をホスゲンあるいは炭酸ジエステルと反応させて得られるポリカーボネート樹脂は、耐熱性及び透明性に優れ、しかも耐衝撃性等の機械的特性に優れていることから、構造材料はもとより、光学材料として光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー等に幅広く利用されている。

【0003】しかし、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は、低流動性材料であり、また高い光弾性係数を有するため、成形時の分子配向や残留応力に伴う複屈折が大きいという問題点を有している。そのた

め、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂を原材料とする光学材料を成形する場合には、流動性を向上させるために分子量の比較的低い樹脂を用い、かつ高温で成形することにより製品の複屈折を低減する方法が実施されている。しかし、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂では、上記のような手段を用いても複屈折の低減には限界があるため、近年の光学材料用途の広がりに伴い、一部光学材料分野、特に光ディスクの分野では、さらなる低光弾性係数、高流動性材料の開発が強く求められている。

【0004】ポリカーボネート樹脂の光弾性係数を低下させる方法としては、例えば、特開昭64-66234号公報に示されるように、ビスフェノールAをトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールと共重合させる方法が公知であるが、耐熱性の低下をもたらし、また光弾性係数を低減する上で十分な効果は得られていない。

【0005】また、レンズ材料、とりわけプラスチックメガネレンズ材料としてはCR-39(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)が広く用いられているが、屈折率が1.50と低く、また、熱硬化性樹脂であるため生産性が悪い等の問題点を有しており、これらの解決が望まれている。

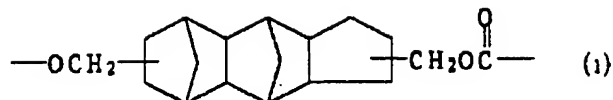
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂と比較して低い光弾性係数を有し、かつ、屈折率とアップペ数と耐熱性のバランスに優れたポリカーボネート樹脂およびその製造方法を提供することである。

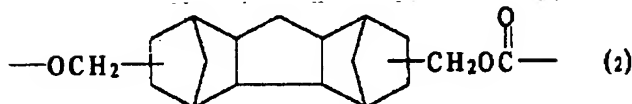
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を克服する方法について鋭意研究を重ねた結果、構造式(1)、構造式(2)及び構造式(3)で示される構成単位よりなるポリカーボネート樹脂が、上記の課題を解決できることを見出し本発明に到達した。

【化4】



【化5】



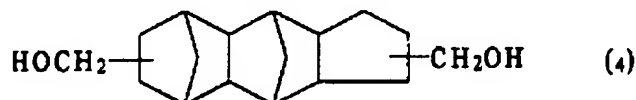
【化6】



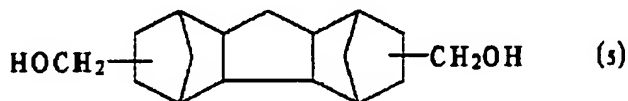
【0008】

【発明の実施の形態】本発明にかかわるポリカーボネート*

【化7】

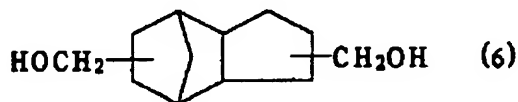


【化8】



【0010】また、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールは、下記の一般式(6)で表されるものであり、種々の異性体を包含する。

【化9】



【0011】本発明にかかわるポリカーボネート樹脂は、ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールからそれぞれ誘導される構成単位を含有するものであり、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールの含有率は、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノール及びペンタシクロペンタデカンジメタノールの合計量に対して、5~70モル%であることが好ましい。トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールの含有率が5モル%未満であると流動性の点から好ましくなく、70モル%を超えると耐熱性の点から好ましくない。

【0012】本発明に用いられる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボ

10*ト樹脂は、ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールと、炭酸ジエステルから誘導されるものである。

【0009】本発明において、ペンタシクロペンタデカンジメタノールは、下記の一般式(4)及び(5)で表されるものであり、種々の異性体を包含する。

【化7】

ネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げらる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。使用する炭酸ジエステルは、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノール及びペンタシクロペンタデカンジメタノールの合計1モルに対して、0.97~1.10モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.99~1.04モルの比率である。

【0013】本発明にかかわるポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は20,000~200,000であることが好ましく、更に好ましくは30,000~130,000である。ポリスチレン換算重量平均分子量が20,000未満では成形体の強度が不十分となり、200,000を超えると成形時の流動性が悪くなるため好ましくない。

【0014】本発明にかかわるポリカーボネートの製造方法では、触媒として、塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物及び含リン化合物等があげられる。

【0015】アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウ

ム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0016】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム、フェノールのマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等が用いられる。

【0017】また、含窒素化合物及び含リン化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の2級アミン類、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、デシルアミン、アニリン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いられる。

【0018】これらの触媒は、ペンタシクロペンタデカンジメタノール及びトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールの合計1モルに対して、10⁻⁹~10⁻³モルの比率で、好ましくは10⁻⁷~10⁻⁴モルの比率で用いられる。10⁻⁹モル未満の場合は十分な重合活性が得られないため好ましくない。また、10⁻³を超えると樹脂の着色が著しくなるため好ましくない。

【0019】本発明にかかわるエステル交換反応は、公知の熔融重縮合法により行うことができる。すなわち、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または

減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら熔融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。

【0020】具体的には、第一段目の反応温度は、通常120~260℃、好ましくは180~240℃であり、反応時間は、通常0.1~5時間、好ましくは0.5~3時間である。次いで、反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて反応を行い、最終的には1mmHg以下の減圧下、200~300℃の温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行ってもよく、またバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、鋳型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であってもスクリュウを装備した押出機型であってもよいが、連続式の場合は、これらを適宜組み合わせた反応装置を使用することが好ましい。

【0021】本発明にかかわるポリカーボネート樹脂は、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質またはその誘導体の添加により、触媒を失活させる方法が実施される。これらの酸性物質またはその誘導体としては、具体的には、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸ホスホニウム塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。

【0022】触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1~1mmHgの圧力、200~300℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0023】さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤、抗菌剤等を添加することができる。

【0024】上記添加剤の添加時期は、熔融重縮合で得られるポリカーボネート樹脂が反応直後の熔融状態にあるうちに添加しても良く、ポリカーボネート樹脂をペレット化した後にあらためて添加しても良い。また、複数の添加剤を添加時期を変えて添加しても良い。

【0025】反応直後の熔融状態の樹脂に添加剤を添加する場合には、反応終了後反応釜に直接添加し攪拌混合する方法、あるいは、反応釜から抜き出した樹脂に添加

して横型の混練機に送り込み、均一に混練した後、そのままペレット化する方法が用いられる。あるいは、反応釜から抜き出した樹脂を横型の混練機に送り込み、混練機途中から、添加剤をサイドフィードにより添加し均一に混練した後そのままペレット化する方法が用いられる。

【0026】ペレット化した樹脂に添加剤を添加する場合には、ペレットと上記添加剤とをターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンバリーミキサー、ロール等の混練機で熔融混練する方法が適宜選択される。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0028】実施例1

ペンタシクロペンタデカンジメタノール49.9g (0.19モル)、トリシクロ (5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール2.0g (0.01モル)、ジフェニルカーボネート43.3g (0.202モル) 及び炭酸水素ナトリウム 5×10^{-4} g (6×10^{-6} モル) を攪拌機および留出装付きの300ml四ツ口フラスコに入れ、窒素雰囲気760mmHgの下180℃に加熱し30分間攪拌した。その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に、60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、40分間その温度に保持しエステル交換反応を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、昇温終了の40分後、その温度で保持しながら、1時間かけて減圧度を1mmHg以下とした。その後、105℃/hrの速度で235℃まで昇温し合計6時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネート樹脂を取り出した。このポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0029】実施例2

実施例1において、ペンタシクロペンタデカンジメタノール36.7g (0.14モル)、トリシクロ (5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール11.8g (0.06モル)、ジフェニルカーボネート43.3g (0.202モル) 及び炭酸水素ナトリウム 5×10^{-4} g (6×10^{-6} モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0030】実施例3

実施例1において、ペンタシクロペンタデカンジメタノール15.7g (0.06モル)、トリシクロ (5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール11.8g (0.06モル)、ジフェニルカーボネート43.3g (0.202モル) 及び炭酸水素ナトリウム 5×10^{-4} g (6×10^{-6} モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

表1

実施例1 実施例2 実施例3 比較例1 比較例2

* 2. 1. 0^{2,6})デカンジメタノール27.5g (0.14モル) ジフェニルカーボネート43.3g (0.202モル) 及び炭酸水素ナトリウム 5×10^{-4} g (6×10^{-6} モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0031】比較例1

実施例1において、トリシクロ (5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール39.3g (0.2モル)、ジフェニルカーボネート43.3g (0.202モル) 及び炭酸水素ナトリウム 5×10^{-4} g (6×10^{-6} モル) を使用し、ペンタシクロペンタデカンジメタノールを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0032】比較例2

ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンH-4000) の物性測定を行った。その結果を表1に示す。

【0033】なお、表1中の物性は、下記の方法により測定したものである。

1) 屈折率 (n_D)、アッペ数 (v_D) : ATAGOの屈折率計により測定した。

2) ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) : クロロホルムを展開溶媒としてGPCにより測定した。

3) ガラス転移温度 (T_g) : 示差走査熱量分析計により測定した。

4) 熱分解開始温度 (T_d) : 熱天秤にて窒素気流中1%重量減少した温度を測定した。昇温速度は10℃/minである。

5) 光弾性係数 : エリブソメーターにより、厚さ100μmのキャストフィルムを用い、レーザー波長633nmの光をあて、荷重変化に対する複屈折測定から算出した。

6) Q値 : 高さ10mm×孔径1mmのダイを用い、樹脂温度=240℃、滞留時間=6min、シリンダ圧力=160kgf/cm²にて、フローテスターにより測定した。

【0034】また、表1中、化合物名として以下の略号を用いた。

PCPDM : ペンタシクロペンタデカンジメタノール

TCDDM : トリシクロ (5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール

H-4000 : ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂

【0035】

9	10				
TCDDM/PCPDM(モル比)	5/95	30/70	70/30	100/0	H-4000
屈折率 (n_D)	1.537	1.537	1.537	1.537	1.586
アッベ数 (ν_D)	49	49	49	48	30
M_w	65400	68100	65000	66700	34500
T_g (°C)	133	120	100	82	145
T_d (°C)	334	330	332	334	445
光弾性係数 ($10^{-12}m^2/N$)	12	12	12	13	78
Q値(cm^3/sec)	0.10	0.15	0.24	0.32	0.094

【0036】

【発明の効果】本発明によるポリカーボネート樹脂は、優れた透明性、耐熱性、耐衝撃性、良好な屈折率-アッベ数バランス、低い光弾性係数等の特性を有する新規な*

10*脂肪族ポリカーボネート樹脂であり、光ディスク基板を始め各種レンズ、プリズム、光ファイバー等のプラスチック光学製品の材料として極めて有用に利用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H050 AB42Z

4J029 AA09 AB01 AC02 AD01 AE04

AE05 BD05A HA01 HC03

HC04A HC05A HC05B JA091

JA121 JA171 JA261 JB171

JB201 JC031 JC041 JC061

JC091 JC261 JC451 JC581

JC731 JF011 JF021 JF031

JF041 JF131 JF141 JF151

JF161 KB05 KE05

5D029 KA08 KC04 KC06 KC13